



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2003034574 A**(43) Date of publication of application: **07.02.03**

(51) Int. Cl.

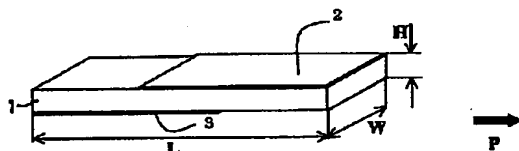
C04B 35/46**H01L 41/09****H01L 41/187****H03H 9/17**(21) Application number: **2001222972**(22) Date of filing: **24.07.01**(71) Applicant: **KYOCERA CORP**(72) Inventor: **FUKUOKA SHUICHI
IWASHITA SHUZO**(54) **PIEZOELECTRIC CERAMIC COMPOSITION AND
PIEZOELECTRIC RESONATOR**

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a piezoelectric ceramic composition and a piezoelectric resonator in which no phase distortion occurs at frequencies between the resonance frequency and the antiresonance frequency; P/V can be increased; the temperature stability of an oscillating frequency is excellent in the temperature range of -20°C to +80°C; and the variations of properties due to the variations of burning can be suppressed.

SOLUTION: The composition at least contains Ba, Bi and Ti as metal elements. The compositional formula based on molar ratio is expressed as $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} \cdot x \{ (\text{Ba}_{1-a}\text{A}_a)\text{TiO}_3 \}$, wherein x and a are 0.52-20.9, 0.2-20.4, respectively, and A has a main component consisting of at least one selected from among Bi, La, Nd, Gd and Pr, and 0.05-1.5 pts.wt. of Mn based on MnO_2 relative to 100 pts.wt. of the main component.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-34574
(P2003-34574A)

(43) 公開日 平成15年2月7日 (2003.2.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 0 4 B 35/46		C 0 4 B 35/46	G 4 G 0 3 1
H 0 1 L 41/09		H 0 3 H 9/17	A 5 J 1 0 8
41/187		H 0 1 L 41/18	1 0 1 J
H 0 3 H 9/17		41/08	C

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-222972 (P2001-222972)

(22) 出願日 平成13年7月24日 (2001.7.24)

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田烏羽殿町6番地

(72) 発明者 福岡 修一

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(72) 発明者 岩下 修三

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

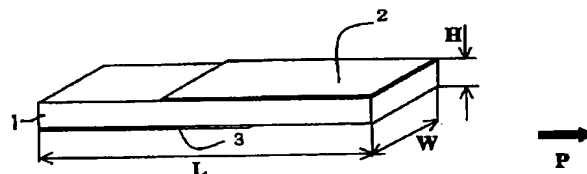
Fターム (参考) 4G031 AA06 AA07 AA09 AA11 AA19
AA35 BA10 CA01 CA04 CA03
CA04 GA09 GA11
5J108 BB05 CC04 DD02

(54) 【発明の名称】 圧電磁器組成物および圧電共振子

(57) 【要約】

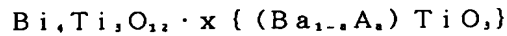
【課題】 共振周波数と反共振周波数の間の周波数で位相歪みが発生せず、 P/V を大きくできるとともに、 $-20^{\circ}\text{C}\sim+80^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で発振周波数の温度安定性に優れ、且つ焼成ばらつきによる特性変動を抑制できる圧電磁器組成物および圧電共振子を提供する。

【解決手段】 金属元素として少なくともBa、BiおよびTiを含有し、モル比による組成式を $\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ・ $x\{(\text{Ba}_{1-a}\text{A}_a)\text{TiO}_3\}$ と表したとき、前記 x 、 a が、 $0.5\leq x\leq 0.9$ 、 $0\leq a\leq 0.4$ 、Aは、Bi、La、Nd、GdおよびPrのうち少なくとも1種を満足する主成分と、該主成分100重量部に対してMnを MnO_2 換算で0.05~1.5重量部含有するものである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】金属元素として少なくともBa、BiおよびTiを含有し、モル比による組成式を



と表したとき、前記x、aが

$$0.5 \leq x \leq 0.9$$

$$0 \leq a \leq 0.4$$

Aは、Bi、La、Nd、GdおよびPrのうち少なくとも1種

を満足する主成分と、該主成分100重量部に対してMnをMnO₂換算で0.05~1.5重量部含有することを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項2】圧電磁器の両主面に電極を形成してなるとともに、前記圧電磁器が、請求項1記載の圧電磁器組成物からなることを特徴とする圧電共振子。

【請求項3】厚み滑り振動モードで作動することを特徴とする請求項2記載の圧電共振子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、圧電磁器組成物および圧電共振子に関し、例えば、共振子、超音波振動子、超音波モータ、あるいは加速度センサ、ノッキングセンサ、およびAEセンサ等の圧電センサなどに適し、特に、厚み滑り振動の基本波振動を利用したエネルギー閉じ込め型発振子の高周波発振子用として好適に用いられる圧電磁器組成物および圧電共振子に関するものである。

【0002】

【従来技術】従来から、圧電磁器を利用した製品としては、例えば、フィルタ、圧電共振子（以下、発振子を含む概念である）、超音波振動子、超音波モータ、圧電センサ等がある。

【0003】ここで、発振子は、マイコンの基準信号発振用として、例えば、コルピッツ発振回路等の発振回路に組み込まれて利用される。図1はコルピッツ発振回路を基本とした回路構成においてインダクタの部分に圧電発振子に置き換えたバイス発振回路を示すものである。このバイス発振回路は、コンデンサ11、12と、抵抗13と、インバータ14および発振子15により構成されている。そして、バイス発振回路において、発振信号を発生するには、以下の発振条件を満足する必要がある。

【0004】即ち、インバータ14と抵抗13からなる増幅回路における増幅率を α 、位相量を θ_1 として、また、発振子15とコンデンサ11、12からなる帰還回路における帰還率を β 、位相量を θ_2 としたとき、ループゲインが $\alpha \times \beta \geq 1$ であり、かつ、位相量が $\theta_1 + \theta_2 = 360^\circ \times n$ （但し $n = 1, 2, \dots$ ）であることが必要となる。

【0005】一般的に抵抗13およびインバータ14か

らなる増幅回路は、マイコンに内蔵されている。誤発振や不発振を起さない、安定した発振を得るためにはループゲインを大きくしなければならない。ループゲインを大きくするには、帰還率 β のゲインを決定する、発振子15のP/V、すなわち共振インピーダンス R_0 および反共振インピーダンス R_∞ の差を大きくすることが必要となる。なお、P/Vは $20 \times \text{Log}(R_\infty/R_0)$ の値として定義される。

【0006】また、位相量の条件を満足させるためには、共振周波数と反共振周波数の間およびその近傍の周波数で、位相が約 -90° から約 $+90^\circ$ まで位相反転し、且つ共振周波数と反共振周波数の間にスプリアス振動による位相歪みが発生しないことも重要となる。

【0007】従来、圧電性が高く例えば大きなP/Vが得られるPZTやPT系材料が使用されていた。しかしながら、PZTやPT系材料には鉛が自重の約60%の割合で含有されているため酸性雨により鉛の溶出が起これ環境汚染を招く危険性が指摘されている。そこで、鉛を含有しない圧電材料への高い期待が寄せられている。鉛を含有しないビスマス層状化合物を主体とする材料系においては、PZTやPT系材料と比較して機械的品質係数(Qm)が比較的高いという特徴があり、発振子用の圧電材料としての応用が可能である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来のビスマス層状化合物、例えば $\text{SrBi}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ を主体とする圧電磁器組成物を、圧電発振子の圧電磁器として用いた場合、共振周波数の温度変化率が $\pm 6000 \text{ ppm}$ よりも大きく、高機能的な制御を必要とする電子機器から要求される温度特性に対する周波数の許容公差 $\pm 3000 \text{ ppm}$ 以内の精度には対応できないという問題があった。

【0009】例えば、従来、 $\text{SrBi}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ を基本組成として希土類添加や置換が知られているが、この組成物では、P/Vは比較的大きくなるものの共振周波数の温度変化率が約 $\pm 6000 \text{ ppm}$ と大きいといった問題があった。

【0010】また、従来のビスマス層状化合物を圧電発振子の圧電磁器として用いた場合、圧電発振子の小型化を図っていくと、十分なP/Vが得られないばかりか、加工性が悪くチップング（共振子用磁器エッジの欠け）により共振周波数と反共振周波数の間にスプリアス振動に伴う位相歪みが発生し、位相の条件を満足しなくなり、不発振が生じたり、安定した発振が得られないという問題があった。

【0011】さらに、従来のビスマス層状化合物では、磁器密度の焼成温度依存性が急峻であるとともに磁器の焼成温度範囲が狭く、焼成ばらつきにともなう特性変動が大きくなるという問題があった。

【0012】従って、本発明は、共振周波数と反共振周

波数の間の周波数で位相歪みが発生せず、厚み滑り振動や厚み縦振動の基本波振動の P/V を大きくできるとともに、 $-20^{\circ}\text{C}\sim+80^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で発振周波数の温度安定性に優れ、且つ焼成温度の範囲を広くして焼成ばらつきによる特性変動を抑制できる圧電磁器組成物および圧電共振子を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明の圧電磁器組成物は、金属元素として少なくともBa、BiおよびTiを含有するピスマス層状化合物であって、モル比による組成式を $\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3 \cdot x \{(\text{Ba}_{1-x}\text{A}_x)\text{TiO}_3\}$ と表したとき、前記 x 、 a が $0.5 \leq x \leq 0.9$ 、 $0 \leq a \leq 0.4$ 、Aは、Bi、La、Nd、GdおよびPrのうち少なくとも1種を満足する主成分と、該主成分100重量部に対してMnを MnO_2 換算で0.05～1.5重量部含有するものである。

【0014】このような圧電磁器組成物によれば、特に厚み滑り基本波振動やあるいは厚み縦の基本波および3次オーバーートン振動での P/V 値を大きくすることができるとともに、 $-20^{\circ}\text{C}\sim+80^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で発振周波数の温度安定性に優れた特性が得られ、さらに加工時にチップングの発生を著しく少なくなることから共振周波数と反共振周波数の間にスプリアス振動に伴う位相歪みを抑制することができ、さらに焼成温度の範囲を広くして焼成ばらつきによる特性変動を抑制することができる。

【0015】本発明では、AがBiの場合、即ち、主成分が、 $\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3 \cdot x \{(\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_x)\text{TiO}_3\}$ と表わされるものが望ましい。この場合には、特に、厚み滑り基本波振動の基本波および3次オーバーートン振動での P/V 値を大きくできるとともに、 $-20^{\circ}\text{C}\sim+80^{\circ}\text{C}$ の温度範囲における発振周波数の温度安定性を向上し、且つ焼成温度の範囲を広くして焼成ばらつきによる特性変動を抑制できる。

【0016】本発明の圧電共振子は、圧電磁器の両主面に電極を形成してなるとともに、前記圧電磁器が上記圧電磁器組成物からなるものである。

【0017】このような圧電共振子によれば、例えば、厚み滑り基本波振動を適用した発振子では P/V が大きくなることから発振余裕度が高まり、且つ共振周波数と反共振周波数の間の周波数で位相歪みが発生しないことから安定した発振が得られるとともに、発振周波数の温度安定性に優れた高精度な発振が得られ、さらに、焼成温度の範囲が広がることから焼成ばらつきによる特性変動を著しく抑制した2～20MHzの広い周波数に適用できる発振子を得ることができる。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明の圧電磁器組成物は、金属元素として少なくともBa、BiおよびTiを含有し、モル比による組成式を $\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3 \cdot x \{(\text{Ba}_{1-x}$

$\text{A}_x)\text{TiO}_3\}$ と表したとき、前記 x 、 a が $0.5 \leq x \leq 0.9$ 、 $0 \leq a \leq 0.4$ 、Aは、Bi、La、Nd、GdおよびPrのうち少なくとも1種を満足する主成分と、該主成分100重量部に対してMnを MnO_2 換算で0.05～1.5重量部含有するものである。

【0019】ここで、係数である x を上記の範囲に設定した理由について説明する。上記組成式において、 x を $0.5 \leq x \leq 0.9$ の範囲に設定した理由は、 x が0.5より少ないと P/V が55dBより小さくなるからである。一方 x が0.9より多いと P/V が55dBより小さくなるとともに、位相歪みの発生頻度が大きくなり安定した発振子を得ることができないからである。

【0020】また、 $0.5 \leq x \leq 0.9$ の範囲においては、焼成密度の焼成温度依存性が小さくなることから焼成温度の範囲を広く設定でき、焼成ばらつきによる P/V の特性変動や位相歪みの発生を著しく抑制できることから、歩留まりが高く安定した発振子を得ることができる。 x は、 P/V をより大きくするとともに、位相歪みの発生を著しく抑制するという理由から、 $0.6 \leq x \leq 0.8$ であることが望ましい。

【0021】また、本発明では $0 \leq a \leq 0.4$ を満足するものであり、特に $0 < a \leq 0.4$ を満足することが望ましい。Baの一部を、Bi、La、Nd、GdおよびPrのうち少なくとも1種で置換することにより、焼成温度の範囲が広がることから、焼成ばらつきによる P/V などの特性変動を著しく低下させることができるからである。特に、焼成温度範囲を広くし焼成ばらつきによる P/V の特性変動を著しく小さくするという理由から、 $0.1 \leq a \leq 0.2$ とすることが望ましい。

【0022】特に P/V を55dBより大きくしながら位相歪みの発生を著しく低減させ、焼成温度の範囲を広くでき、焼成ばらつきによる特性変動を低下させるという点から、Baの一部をBiで置換することが望ましく、特に P/V をより大きくするという理由から、 $0.1 \leq a \leq 0.15$ とすることが望ましい。即ち、主成分が、モル比による組成式を $\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3 \cdot x \{(\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_x)\text{TiO}_3\}$ と表したとき、 $0.6 \leq x \leq 0.8$ 、 $0 < a \leq 0.4$ 、特に $0.1 \leq a \leq 0.15$ を満足することが望ましい。

【0023】また、主成分に対して MnO_2 を含有せしめることにより、 P/V の向上に大きく向上できるが、 MnO_2 含有量が主成分100重量部に対して1.5重量部より多いと体積固有抵抗値が下がり、分極時に電流が流れ充分な分極ができず厚み滑り振動の P/V が低くなるからである。一方、0.05重量部よりも少なくなるとチップングが生じやすく位相歪みが出やすくなるからである。Mnは、焼結性を高め、 P/V を大きくするという点から、主成分100重量部に対して、 MnO_2 換算で0.3～0.7重量部含有することが望ましい。

【0024】本発明の圧電磁器組成物においては、組成

式として $\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{3-x} \cdot x \{ (\text{Ba}_{1-x}\text{A}_x) \text{TiO}_3 \}$ で表されるが、主結晶相としてはピスマス層状化合物からなるものである。即ち、本発明の圧電磁器組成物は、 $(\text{Ba}_{1-x}\text{A}_x)_m\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{3-x}$ と表すことができ、 $(\text{Bi}_2\text{O}_3)^{2+}(\alpha_{m-1}\beta_m\text{O}_{3+m})^{2-}$ で書き表されるピスマス層状化合物の一般式において、 α サイトと β サイト及び酸素サイトに欠陥をとめないながら $m=4$ の結晶構造を有し、Mn が一部固溶したピスマス層状化合物になっていると考えられる。Mn は主結晶相中に固溶し、一部 Mn 化合物の結晶として粒界に析出する場合がある。また、その他の結晶相として、パイロクロア相、ペロブスカイト相、構造の異なる Bi 層状化合物が存在することもあるが、微量であれば特性上問題ない。

【0025】本発明の圧電磁器組成物は、粉碎時の ZrO₂ ボールから Zr 等が混入する場合もあるが、微量であれば特性上問題ない。

【0026】本発明の組成を有する圧電磁器は、例えば、原料として、BaCO₃、Bi₂O₃、MnO₂、TiO₂、La₂O₃、Pr₂O₃、Nd₂O₃、Gd₂O₃ からなる各種酸化物或いはその塩を用いることができる。原料はこれに限定されず、焼成により酸化物を生成する炭酸塩、硝酸塩等の金属塩を用いても良い。

【0027】これらの原料を上記した組成となるように秤量し、混合後の平均粒度分布 (D_{50}) が 0.3~1 μm の範囲になるように粉碎し、この混合物を 850~1000℃ で仮焼し、仮焼後の平均粒度分布 (D_{50}) が 0.3~1 μm の範囲になるように粉碎し、再度所定の有機バインダを加え湿式混合し造粒する。

【0028】このようにして得られた粉体を、公知のプレス成形等により所定形状に成形し、大気中等の酸化性雰囲気において 1000~1250℃ の温度範囲で 2~5 時間焼成し、本発明の組成を有する圧電磁器が得られる。

【0029】本発明の組成を有する圧電磁器は、図 1 に示すようなバイス共振回路の共振子の圧電磁器、特に厚み滑り振動の基本波振動を利用する高周波共振子用として最適であるが、それ以外の圧電共振子、超音波振動子、超音波モータおよび加速度センサ、ノッキングセンサ、AE センサ等の圧電センサなどにも用いることができる。

【0030】図 2 に本発明の圧電共振子 (圧電共振子) を示す。この圧電共振子は、上記した組成の圧電磁器 1 の両面に電極 2、3 を形成して構成されている。このような圧電共振子では、厚み滑り振動における基本波の P/V を高くでき、共振余裕度が高まり、共振周波数と反共振周波数の間の周波数で移相歪みが発生しないことから安定した共振が得られ、さらに共振周波数の温度安定性に優れた高精度な共振が得られ、特に 2~20 MHz の周波数に適応できる圧電共振子を得ることができる。

【0031】

【実施例】まず、出発原料として純度 99.9% の BaCO₃ 粉末、Bi₂O₃ 粉末、MnO₂ 粉末、TiO₂ 粉末、La₂O₃ 粉末、Pr₂O₃ 粉末、Nd₂O₃ 粉末、Gd₂O₃ 粉末を、モル比による組成式を主成分 $\text{Bi}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{3-x} \cdot x \{ (\text{Ba}_{1-x}\text{A}_x) \text{TiO}_3 \}$ と表したとき、A、x、a が表 1 に示すような元素、値の主成分と、この主成分 100 重量部に対して MnO₂ 粉末を表 1 に示すような重量部となるように秤量混合した。

【0032】秤量した原料粉末を、純度 99.9% のジルコニアボール、イオン交換水と共に 500 ml ポリボトルに投入し、16 時間回転ミルにて混合した。

【0033】混合後のスラリーを大気中にて乾燥し、#40 メッシュを通し、その後、大気中 950℃、3 時間保持して仮焼し、この合成粉末を純度 99.9% の ZrO₂ ボールとイオン交換水と共に 500 ml ポリボトルに投入し、20 時間粉碎して評価粉末を得た。

【0034】この粉末に適量の有機バインダーを添加して造粒し、金型プレスにて 150 MPa で長さ 25 mm、幅 38 mm、厚み 1 mm の板状に成形し、大気中において 1050℃~1250℃ で 3 時間本焼成し圧電磁器を得た。

【0035】その後、長さ 6 mm、幅 30 mm に加工後、長さ方向に分極するための端面電極を形成し分極処理を施した。その後、分極用電極を除去し、厚み約 0.17 mm となるようにラップ機により加工した。その後、長さ 6 mm と幅 30 mm からなる面の両面に Cr-Ag を蒸着し、電極と磁器との密着強度を高めるために 250℃ で 12 時間のアニール処理を施した。

【0036】その後、図 2 に示す電極構造となるように、無電極に相当する部位の電極をエッチングで除去し、長さ 2.2 mm (L)、幅 0.9 mm (W)、厚み 0.17 mm (H) 形状にダイシングソーを用いて加工し、8 MHz の共振に相当する小型な厚み滑り振動の基本波振動用共振子を得た。図 2 において、P は分極方向を示す。

【0037】共振子の特性は、インピーダンスアナライザによりインピーダンス波形を測定し、厚み滑り振動の基本波振動での P/V を $P/V = 2.0 \times L \log(R_0/R_c)$ の式により算出した (但し、 R_c : 反共振インピーダンス、 R_0 : 共振インピーダンス)。

【0038】さらにインピーダンス波形より、共振周波数と反共振周波数の間で位相が約 -90° から約 +90° に位相反転した後の約 +90° の位相からなる周波数帯域において、10° を超える位相歪みが発生するか否かを調査した。位相歪みの評価は、位相歪み = | (+) 側の最大位相値 - 最大値から局所的に変化した位相値 | により求め、共振子 100 個中 5 個以上において 10° を超える位相歪みが発生した場合においては X、それ以下の場合は O とした。

【0039】さらに、同一組成において、焼成温度を15℃低下させて密度とP/Vの焼成温度依存性を求め、焼成温度が15℃変化した場合においてもP/Vの変化が5%以下である場合を○、5～10%である場合を△、P/Vの差が10%より大きい場合を×として、表1に焼成分布特性として表記した。

【0040】尚、試料No. 21は、SrCO₃粉末、Bi₂O₃粉末、TiO₂粉末をSrBi₄Ti₄O₁₅となるように秤量混合し、1180℃で焼成したものである。また、試料No. 29は、SrCO₃粉末、Bi₂O₃粉末、La₂O₃粉末、TiO₂粉末を(Sr_{0.9}La_{0.1})Bi₄Ti₄O₁₅となるように秤量混合し、1170℃で焼成し、試料No. 30は、SrCO₃粉末、Bi₂O₃粉末、La₂O₃粉末、TiO₂粉末を、SrB *

* i, Ti₄O₁₅, 100重量部に対してLa₂O₃が0.5重量部となるように添加し、1170℃で焼成したものである。

【0041】さらに、発振周波数の温度変化率は、25℃の発振周波数を基準にして、-20℃もしくは+80℃での発振周波数の変化を以下の式により算出した。

【0042】Fosc変化率(ppm) = {(Fosc(drift) - Fosc(25)) / Fosc(25)} × 100、但し、Fosc(drift)は、-20℃もしくは+80℃での発振周波数であり、Fosc(25)は25℃での発振周波数である。これらの結果を表1に示す。

【0043】

【表1】

No.	組 成				電 気 特 性		温度変化率		
	x	A	a	Mn	P/V (dB)	位相 歪み	焼成分布 特性	-20℃	+80℃
*1	1	Bi	0.1	0.5	40	×	○	+1900	-2080
2	0.9	Bi	0.1	0.5	68	○	○	+1800	-1750
3	0.75	—	—	0.5	72	○	△	+1500	-1240
4	0.5	Bi	0.1	0.5	62	○	○	+1080	-1200
*5	0.4	Bi	0.1	0.5	41	○	○	+1120	-1400
6	0.75	Bi	0.1	0.5	66	○	○	+2270	-2180
7	0.75	Bi	0.15	0.5	70	○	○	+1950	-2250
8	0.75	Bi	0.2	0.5	71	○	○	+2450	-2800
*9	0.75	—	—	1.7	45	○	△	+2640	-2870
10	0.75	—	—	0.05	63	○	△	+2100	-2020
*11	0.75	—	—	0.025	49	×	△	+2010	-2080
12	0.75	—	—	1.5	60	○	△	+1700	-1880
13	0.75	La	0.1	0.5	64	○	○	+2650	-2400
14	0.75	Nd	0.15	0.5	60	○	○	+2760	-2760
15	0.75	Gd	0.12	0.5	61	○	○	+2700	-2450
16	0.75	Pr	0.15	0.5	64	○	○	+2270	-2390
17	0.75	A17	0.1	0.5	71	○	○	+2900	-2150
18	0.75	La	0.15	0.5	71	○	○	+2250	-2280
*19	1.1	—	—	0.5	35	×	△	+2050	-2310
*20	0.9	—	—	0	43	×	△	+2130	-2150
*21	SrBi ₄ Ti ₄ O ₁₅				62	○	×	+6040	-6870
22	0.75	Bi	0.3	0.5	65	○	○	+2554	-2775
23	0.75	Bi	0.4	0.5	57	○	○	+2650	-2885
*24	0.75	Bi	0.5	0.5	46	○	○	+2950	-3080
25	0.8	Bi	0.1	0.5	67	○	○	+1895	-2010
26	0.6	Bi	0.1	0.5	68	○	○	+2250	-2340
27	0.75	Bi	0.1	0.3	58	○	○	+1850	-1550
28	0.75	Bi	0.1	0.7	61	○	○	+1650	-1705
*29	(Sr _{0.9} La _{0.1})Bi ₄ Ti ₄ O ₁₅				68	○	△	+6340	-6570
*30	A30				56	○	△	+6580	-6630

*印は本発明の範囲外である。

但し、A17は(Bi_{0.9}La_{0.1})、A30は100重量部 SrBi₄Ti₄O₁₅+0.5重量部 La₂O₃

【0044】表1から明らかなように、本発明の範囲内の試料は、厚み滑り振動における基本波振動のP/V値を55dB以上と大きくでき、且つ10°を超える位相歪みが発生しないことから安定した発振を得ることができるとともに、焼成温度範囲が広く、焼成温度変化による特性ばらつきが小さく、さらに、発振周波数の温度変化率が±3000ppm以内となり小さいことが判る。また、xの値を小さくしていくと温度変化率を小さくできることが判る。

【0045】一方、比較例である、試料No. 20のMnを含有しない場合には、焼結体の密度が低く、P/V値が43dBと小さく、且つ10°を上回る位相歪みが発生し、安定した発振が得られられないことが判る。

【0046】また、係数xの値が1の試料No. 1の場合、P/Vは小さく、さらに試作した発振子100個中10個において10°を上回る数多くの位相歪みが発生したことから安定した発振が得られられないことが判る。さらに、xの値が0.9より大きい試料No. 19

の場合においても、位相歪みが発生しやすいことから、歩留まりが悪く安定した特性を示す発振子が得られられにくいことがわかる。また、試料No. 29、30は、発振周波数の温度変化率が ± 6000 ppmを越えることが判る。

【0047】また、Aの種類をBiにした試料No. 7の場合、P/Vを70dBまで高めながら、 $-20\sim 80^\circ\text{C}$ の発振周波数の温度変化率が ± 2250 ppm以内と優れた温度安定性を有していることがわかる。

【0048】さらに、Baの一部をLa、Nd、Pr、Gdで置換した試料No. 13、14、15、16、17、18の場合、xの値が0.75でP/Vが60dB以上と大きな値を有しながら、 $-20\sim 80^\circ\text{C}$ の発振周波数の温度変化率が ± 2900 ppm以内と優れた温度特性を有し発振子として好ましい特性となる。

【0049】図3に、本発明の試料No. 7のインピーダンスと位相特性を、図4に試料No. 7の発振周波数の温度変化率を示した。図5に位相歪みが発生した比較例の試料No. 1のインピーダンスと位相特性を示した。

【0050】図4から本発明の試料No. 7では大きな位相歪みが発生せず、また、図4から $-20\sim 80^\circ\text{C}$ の発振周波数の温度変化率が ± 3000 ppm以内と優れた温度特性を有することが判る。一方、図5から、試料No. 1では、共振周波数と反共振周波数の間で位相が約 -90° から約 $+90^\circ$ に位相反転した後の約 $+90^\circ$ の位相からなる周波数帯域において、符号Aで示す、位相が 10° を超える大きな位相歪みが発生していることが判る。

【0051】さらに、図6に試料No. 7と、従来より知られた組成からなる試料No. 21の密度の焼成温度依存性を示した。図7に、試料No. 7と試料No. 21のP/Vの焼成温度依存性を示した。これらのグラフから、本発明の試料では、広い焼成温度範囲で磁器密度が高くかつ一定であることから、焼成温度が多少ばらついたとしても磁器密度が殆ど変化せず、P/Vも殆ど変化しないことが判る。

【0052】このように、本発明の組成を有する圧電磁器においては、特に、厚み滑り振動の基本波振動のP/Vを大きくできるとともに、共振周波数と反共振周波数の間において、 10° を超える位相歪みが発生せず、さらに、 $-20^\circ\text{C}\sim 80^\circ\text{C}$ での発振周波数の温度変化率を小さくすることができ、さらに焼成温度依存性を小さくできることから発振子の安定性を向上できる。

【0053】また、図8に試料No. 7のX線回折図を示す。図8からビスマス層状化合物を主結晶相としてい

ることが分かる。試料No. 7は基本組成式としては $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_{12} \cdot 0.75 \{ (\text{Ba}_{0.75}, \text{Bi}_{0.25}) \text{TiO}_3 \}$ のビスマス層状化合物とペロブスカイト化合物の組み合わせとして書き表している。一方ビスマス層状化合物は一般式として $(\text{Bi}_2\text{O}_7)^{2-} (\alpha_{m-1}, \beta_m \text{O}_{3m+1})^{2-}$ で書き表されるが、 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_{12}$ は一般式の α の元素は Bi^{3+} で、 β の元素は Ti^{4+} からなる $m=3$ のビスマス層状化合物であり電気的な中性条件は保たれている。

【0054】図8の試料No. 7のX線回折図から、 $m=4$ のビスマス層状化合物が主結晶相として認められることから、ペロブスカイト化合物は $m=3$ からなるビスマス層状化合物に取りこまれて、 $m=4$ の結晶を有するようになったものと考えることができる。即ち、試料No. 7の α はBi、Baからなる元素からなり、また β はTiからなる元素で構成され、 α サイトと β サイト及び酸素サイトに欠陥をとめないながら $m=4$ の結晶構造を有し、具体的には $(\text{Ba}_{0.75}, \text{Bi}_{0.25})_{0.75} \text{Bi}_{1.25} \text{Ti}_{1.75} \text{O}_{14.75}$ にMnが一部固溶したビスマス層状化合物になっているものと考えている。

【0055】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明の圧電磁器組成物では、厚み滑り振動における基本波振動のP/V値を大きくしながら、共振周波数と反共振周波数の間で 10° を超える位相歪みの発生を著しく少なくすることができ、さらに共振周波数の温度変化率が小さく、さらに焼成温度範囲が広くなることから焼成ばらつきによるP/Vの特性変動を抑制でき、高い歩留まりが実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】コルピッツ型発振回路を原型としたピアス発振回路を示した概略図である。

【図2】8MHz用発振子の概略図である。

【図3】本発明の試料No. 7のインピーダンスと位相特性を示すグラフである。

【図4】本発明の試料No. 7の発振周波数の温度変化率を示すグラフである。

【図5】比較例の試料No. 1のインピーダンスと位相歪みを表すグラフである。

【図6】試料No. 7と試料No. 21の密度の焼成温度依存性を示すグラフである。

【図7】試料No. 7と試料No. 21のP/Vの焼成温度依存性を示すグラフである。

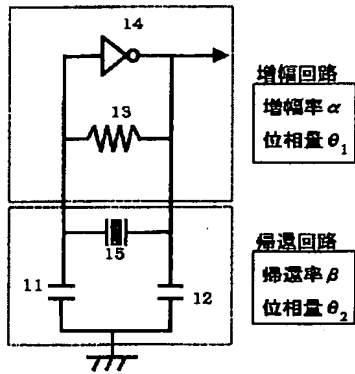
【図8】試料No. 7の粉末X線回折図を示す。

【符号の説明】

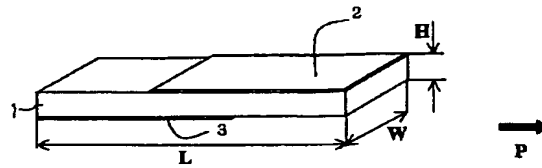
1・・・圧電磁器

2、3・・・電極

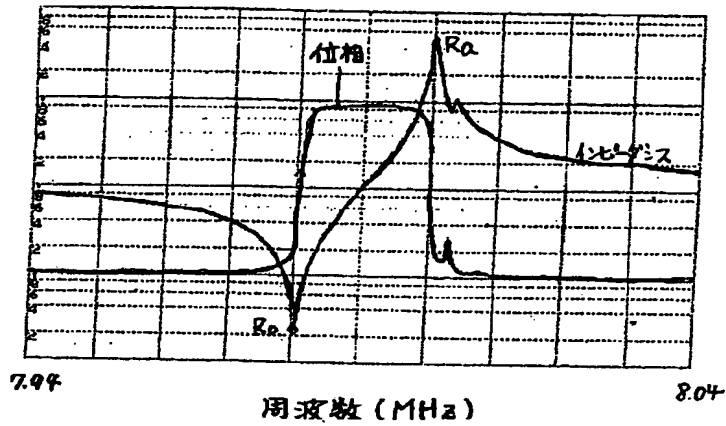
【図1】



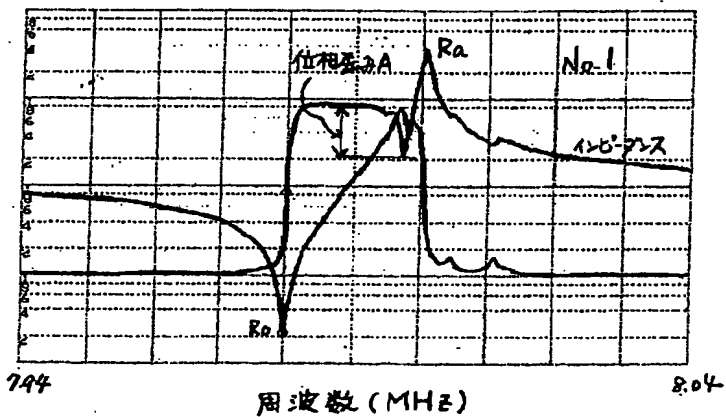
【図2】



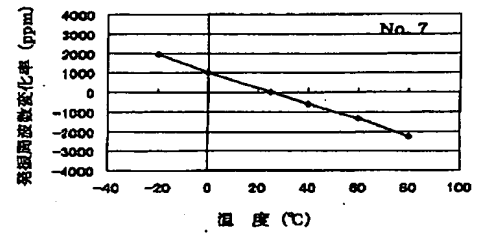
【図3】



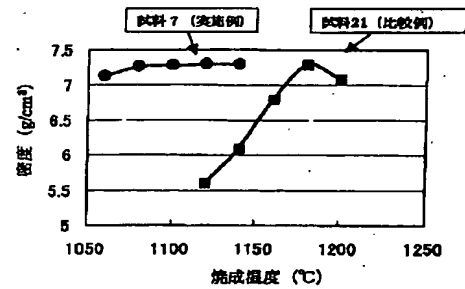
【図5】



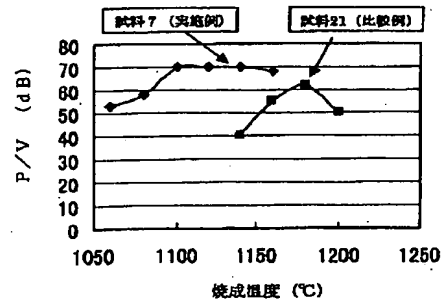
【図4】



【図6】



【図7】



【図8】

